

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-182691

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 03-359095

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.12.1991

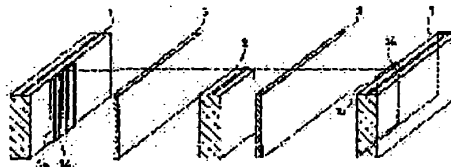
(72)Inventor : MASUKO EIKO
ANZAI MASANORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with no deterioration of capacity by an internal short-circuit even when continuously charged under the atmosphere of high temperature by arranging an ion insulator between the outermost peripheral end part of a positive and an opposed negative electrode.

CONSTITUTION: An ion insulator 14, arranged between the outermost peripheral end part of a band-shaped positive electrode 2 and an opposed band-shaped negative electrode 1, is not dissolved in an electrolyte and formed of a high molecular film of high ion permeability. The high molecular film serves as a paint film by dissolving, applying and drying a tape of polyimide, polypropylene and polyethylene and a high molecule of polyvinylidene fluoride or the like. As a result of experiment, the insulator 14 is considered to prevent generation of an internal short-circuit by suppressing charge reaction between the periphery of the negative electrode 1 and the outermost peripheral end part of the positive electrode 2, and a local voltage rise in the outermost peripheral end part of the positive electrode 2. As a result, even when a continuous charge is performed under the atmosphere of high temperature, a good cycle characteristic is obtained without generating the internal short-circuit.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182691

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

Z

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-359095

(22)出願日 平成3年(1991)12月28日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 増子 栄光

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

(72)発明者 安斉 政則

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

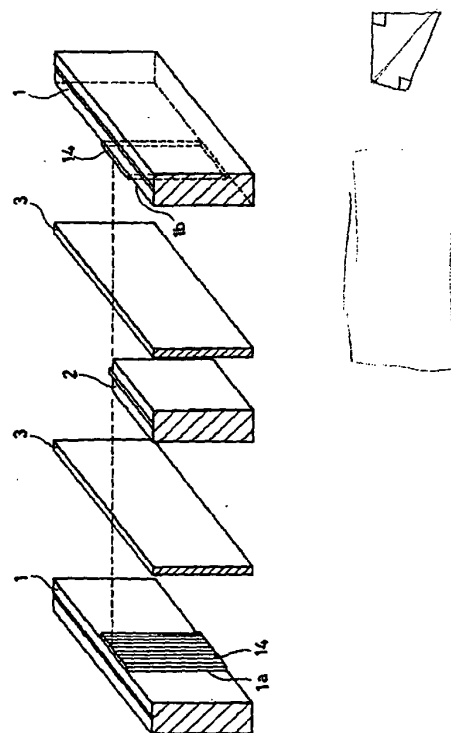
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 負極1が正極2よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を有してなる非水電解液二次電池において、正極1の最外周端部と該最外周端部と対向する負極2の間にイオン絶縁体14を配設する。

【効果】 高温雰囲気下で連続充電を行った場合でも内部ショートは発生せず、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、あらゆる条件においても充電を行うことができる非水電解液二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質として Li_xMO_2 （但し、Mは遷移金属の少なくとも一種を表し、また $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。）を含有する帯状の正極と、

負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素材料を含有し、前記正極よりも幅及び長さが大とされた帯状の負極とを有してなり、

これら正極と負極が帯状のセパレータを介して積層巻回されるとともに、前記正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極との間にイオン絶縁体が配されたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は渦巻電極体を使用する非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される二次電池への高エネルギー密度の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池では放電電圧が低くエネルギー密度の高い電池を得るという点では未だ不十分である。

【0003】そこで、最近、上述のニッケル・カドミウム電池等に代わる二次電池として、負極に炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な物質を用い、正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を用いた非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに行われている。この電池は、電池電圧が高く自己放電も少なく高エネルギー密度を有している。

【0004】このような非水電解液二次電池において使用される電極は、重負荷放電やサイクル寿命等に対して良好な特性を得るために、炭素材料よりなる負極とリチウムコバルト複合酸化物等からなる正極をセパレータを介して積層巻回した巻回型構造をとることが多い。この巻回電極体においては、負極が正極よりも幅及び長さが大となるような構成とすることにより、高容量で安定したサイクル寿命が達成されることが実開平2-150760号公報で報告されている。

【0005】ところで、一般に二次電池は、使用に際して充電して用いられるが、その充電条件は用途により様々であり、例えば、1時間程度の急速充電から長時間連続して行う充電等がある。また、充電温度もおよそ0℃程度の低温から45℃あるいは60℃の高温と広範囲に亘る。

【0006】ところが、上述の負極が正極よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を使用する非水電解液二次電池は、60℃程度の高温雰囲気下で連続充電すると内部ショートし、その後、著しく容量が劣化

するといった問題がある。そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつあらゆる条件においても充電を行うことができる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らが負極が正極よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を使用する非水電解液二次電池において、高温雰囲気下で連続充電した時に誘発される内部ショートの原因を解明すべく、鋭意検討を重ねた結果、上記内部ショートは、正極活物質中の遷移金属が溶解して、負極に析出し、セパレータを貫通して負極と正極とをショートさせるために起こることを発見した。この原因は明らかではないが、以下のように推測された。

【0008】すなわち、上記構造の非水電解液二次電池では、図3に示すように、充電に際して負極1にリチウムがドーブされると、電極が膨張して負極1を圧迫し、負極活物質が外周部1cに過剰に蓄積するようになる。これに対応して正極2の最外周端部2cの電位が局部的に上昇し、さらに高温雰囲気下で充電を続けると、正極活物質が溶解して、負極1上に析出し、ついにはセパレータ3を貫通して内部ショートに至る。

【0009】そこで、正極の局部的な電位上昇を防止するような工夫をすれば、内部ショートが防止できるとの考えから、上記構造の巻回電極体の正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極との間にイオン絶縁体を配したところ、高温雰囲気下で連続充電を行った場合でも内部ショートが発生せず、良好なサイクル特性が得られることを見出すに至った。

【0010】本発明の非水電解液二次電池は、このような知見に基づいて完成されたものであり、正極活物質として Li_xMO_2 （但し、Mは遷移金属の少なくとも一種を表し、また $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。）を含有する帯状の正極と、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブし得る炭素材料を含有し、前記正極よりも幅及び長さが大とされた帯状の負極とを有してなり、これら正極と負極が帯状のセパレータを介して積層巻回されるとともに、前記正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極との間にイオン絶縁体が配されたことを特徴とするものである。

【0011】本発明の非水電解液二次電池は、負極が正極よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を有してなるものである。上記正極に使用する正極活物質としては、 Li_xMO_2 （但し、Mは1種以上の遷移金属、好ましくはCoまたはNiの少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq X \leq 1.10$ である。）を含んだ活物質が使用される。かかる活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Co_{(1-y)}O_2$ （但し、 $0 < y < 1$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。

【0012】上記複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。

【0013】一方、負極には、炭素材料を使用し、例えば熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が使用可能である。

【0014】さらに、本発明においては、高温雰囲気下で連続充電を行った場合でも、内部ショートが発生せず、良好なサイクル特性が得られるように、上記正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極との間にイオン絶縁体を配設する。

【0015】上記イオン絶縁体とは、電解液に不溶でイオン透過性の無い高分子膜のことである。このようなイオン絶縁体は、おそらく負極外周と正極最外周端部との充電反応を抑制して、正極外周端部の局所的な電位上昇を抑え、これにより内部ショートの原因を効果的に防止するものと考えられる。このようなイオン絶縁体としては、たとえばポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等のテープや、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の高分子を溶解、塗布、乾燥した塗膜でも良い。

【0016】イオン絶縁体は、上述の如く、正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極との間に配されていればよく、したがって、支持面としては正極表面、負極表面、セパレータ表面のいずれの面であってもよい。但し、負極と正極が対向するいずれの間にもイオン絶縁体が配されているように支持面を選ぶ必要がある。すなわち、図1に、電極構成の一例として活物質が両面に被着された帯状の負極1と帯状の正極2とをセパレータ3を介して負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3、負極1の順に積層した積層体を示すが、このような構成の積層体においてたとえば負極をイオン絶縁体の支持面とする場合には、両方の負極表面1a、1bにイオン絶縁体を固定する必要がある。

【0017】なお、上記非水電解液二次電池に使用する非水電解液としては、例えばリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用で

き、電解質も従来より公知のものがいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等がある。

【0018】

【作用】負極が正極よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を使用する非水電解液二次電池において、正極の最外周端部と該最外周端部と対向する負極の間にイオン絶縁体を配すると、高温雰囲気下で連続充電を行った場合でも内部ショートが発生せず、良好なサイクル特性が得られる。

【0019】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0020】実施例1

図2に示す非水電解液二次電池を以下のようにして作成した。

【0021】まず、負極1は次のようにして作成した。出発原料として石油ピッチを用い、これを焼成して粗粒状のピッチコークスを得た。この粗粒状のピッチコークスを粉碎して平均粒径40 μm の粉末とし、この粉末を不活性ガス中、1000℃にて焼成して不純物を除去し、コークス材料粉末を得た。

【0022】このようにして得たコークス材料粉末を負極活物質担持体として、このコークス材料粉末を90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合し、負極合剤を調整した。この負極合剤を、溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0023】次に、この負極合剤スラリーを厚さ10 μm の帯状の銅箔である負極集電体9の両面に塗布し、溶剤を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成型して帯状負極1を得た。尚、成型後の負極合剤の膜厚は両面共に150 μm で同一であり、帯状の負極の幅は41.5mm、長さは635mmとした。このようにして作成した帯状負極両面の正極最外周端部と対向する部分に、イオン絶縁体として幅方向で長さが41.5mm、長さ方向での長さが3mmのポリイミドテープ14を、テープ幅の中心（図中、点線）に正極2最外周端部がくるように張り付けた。

【0024】次に、正極2を次のようにして作成した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合して空气中、900℃で5時間焼成することによって LiCoO_2 を得た。この LiCoO_2 を正極活物質とし、この LiCoO_2 91重量部、導電剤としてのグラファイト6重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、正極合剤とした。この正極合剤を溶剤N-メチルピロリドンに分散させて分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0025】次に、この正極合剤を、厚さ20 μm の帯

状のアルミニウム箔である正極集電体10の両面に均一に塗布して乾燥し、この乾燥後に圧縮成型して帯状正極2を得た。尚、成型後の合剤膜厚は両面共に80 μ mで同一であり、帯状正極の幅は39.5mm、長さは605mmとした。

【0026】以上のように作成した帯状負極1と、帯状正極2と、厚さが25 μ mで幅が44mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムより成るセパレータ3を、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層して4層構造の積層電極体とし、この積層電極体をその長さ方向に沿って負極を内側にして渦巻型に多数回巻回し、最外周セパレータ3最終端部をテープで固定し、渦巻式電極体を作製した。尚、この渦巻式電極体の、中心部の中空部分の内径は3.5mm、外径は19.7mmであった。

【0027】上述のように作成した渦巻式電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶5に収納した。また、渦巻式電極体上下両面には絶縁板4を配設し、負極及び正極の集電を行うためにアルミニウム製正極リード

を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

【0028】その後、電池缶5の中にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒中にLiPF₆を1モル/1の割合で溶解した非水電解液を5.5g注入して、渦巻式電極体に含浸させた。

【0029】そして、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶5をかしめることにより、電池蓋7を固定し、電池内に気密性を保持させた。以上のようにして、直径20mm、高さ50mmの円筒形非水電解液二次電池（実施例電池1）を作成した。

【0030】実施例2～7

負極に幅方向および長さ方向での長さが表1に示す長さのポリイミドテープを貼付した以外は実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池（実施例電池2～実施例電池7）を作成した。

【0031】

【表1】

	電極の長さ方向 に対応する長さ	電極の幅方向に 対応する長さ
実施例2	5 mm	41.5 mm
実施例3	10 mm	41.5 mm
実施例4	20 mm	41.5 mm
実施例5	50 mm	41.5 mm
実施例6	10 mm	39.5 mm
実施例7	10 mm	44.0 mm

【0032】実施例8～10

負極にポリイミドテープ貼付せず、正極に幅方向、長さ方向での長さが表2に示す長さのポリイミドテープを、テープの幅方向の中心が最外周端部となるように貼付し

た以外は実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池（実施例電池8～実施例電池10）を作成した。

【0033】

【表2】

	電極の長さ方向 に対応する長さ	電極の幅方向に 対応する長さ
実施例8	10mm	37.5 mm
実施例9	10mm	39.5 mm
実施例10	10mm	44.0 mm

【0034】実施例11

負極にポリイミドテープを貼付せず、セパレータに幅方向での長さが44mm、長さ方向での長さが10mmのポリイミドテープを、テープの幅方向の中心が正極最外周端部に対応するように貼付した以外は実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池（実施例電池11）を作成した。

【0035】実施例12

負極にポリイミドテープを貼付せず、その代わりにN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンを、正極の最外周端部と対向する負極表面に塗布して、幅方向での長さが41.5mm、長さ方向での長さが10mmの塗膜を形成した以外は実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池（実施例電池12）を作成した。

【0036】比較例1

負極にポリイミドテープを貼付しないこと以外は実施例1と同様にして円筒形非水電解液二次電池（比較例電池1）を作成した。このようにして作成された非水電解液二次電池をそれぞれ10個づつ用い、各電池について、

60℃雰囲気下、充電電圧4.10V、充電電流100mAの定電圧定電流充電を500時間行い、内部ショート発生率を調査した。その結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

	イオン絶縁体の配置方法				内 部 シ ョ ー ト 発 生 率
	場 所	イオン絶縁体	電極の幅方向に 対応する長さ	電極の長さ方向 に対応する長さ	
実施例電池 1	負極	ポリイミドテープ	3 mm	41.5 mm	50%
実施例電池 2	負極	ポリイミドテープ	5 mm	41.5 mm	0%
実施例電池 3	負極	ポリイミドテープ	10 mm	41.5 mm	0%
実施例電池 4	負極	ポリイミドテープ	20 mm	41.5 mm	0%
実施例電池 5	負極	ポリイミドテープ	50 mm	41.5 mm	0%
実施例電池 6	負極	ポリイミドテープ	10 mm	39.5 mm	70%
実施例電池 7	負極	ポリイミドテープ	10 mm	44.0 mm	0%
実施例電池 8	正極	ポリイミドテープ	10 mm	37.5 mm	80%
実施例電池 9	正極	ポリイミドテープ	10 mm	39.5 mm	0%
実施例電池 10	正極	ポリイミドテープ	10 mm	44.0 mm	0%
実施例電池 11	セパレータ	ポリイミドテープ	10 mm	41.5 mm	0%
実施例電池 12	負極	PVDF塗膜	10 mm	41.5 mm	0%
比較例電池 1	イオン絶縁体配設せず				100

【0038】表3からわかるように、実施例電池1～実施例電池12は、いずれも比較例電池1に比べて内部ショート発生率が低い。したがって、このことから、イオン絶縁体を用いることにより内部ショートの発生が抑えられ、しかも、イオン絶縁体の効果は、イオン絶縁体を負極、正極、セパレータのいずれの表面で支持した場合でも、さらにはイオン絶縁体がテープ、塗膜のいずれであっても同様に得られることがわかった。

【0039】なお、実施例電池1～実施例電池12の結果をそれぞれ比較すると、イオン絶縁体の効果をより顕著に発揮させるためには、イオン絶縁体の幅方向および長さ方向での長さを電極に応じて選択することが望ましいことがわかる。すなわち、イオン絶縁体によって、正極の最外周端部の電位上昇を確実に防止し、内部ショートの発生率を抑えるには、イオン絶縁体の幅方向での長さを負極の長さ（41.5mm）以上とすることが必要となるが、セパレータの長さ（44mm）よりも長くなると電池構造上望ましくないため、このような点を考慮する必要がある。また、イオン絶縁体の長さ方向での長さは、長い程内部ショート防止効果が向上するが、あまり長くとると電極の反応面積が不足し、電池容量が低下

する。したがって、長さ方向での長さを設定する場合にも、電極の大きさに応じて適宜適正な長さを選択することが望ましく、本実施例での電極では5mm以上、50mm以下が好適である。

【0040】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池は、負極が正極よりも幅及び長さが大となるようになされた巻回電極体を使用する非水電解液二次電池において、正極の最外周端部とそれに対向する負極部分との間に、イオン絶縁体を配置するので、高温雰囲気下、連続充電を行った場合でも内部ショートが発生せず、良好なサイクル特性を得ることが可能である。

【0041】従って、本発明によれば、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつあらゆる条件においても充電を行うことができる用途範囲の広い非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】巻回電極体の一構成例を示す分解図である。

【図2】本発明の非水電解液二次電池の一構成例を示す概略縦断面図である。

【図 3】 非水電解液二次電池の内部ショートの原因を説明する模式図である。

【符号の説明】

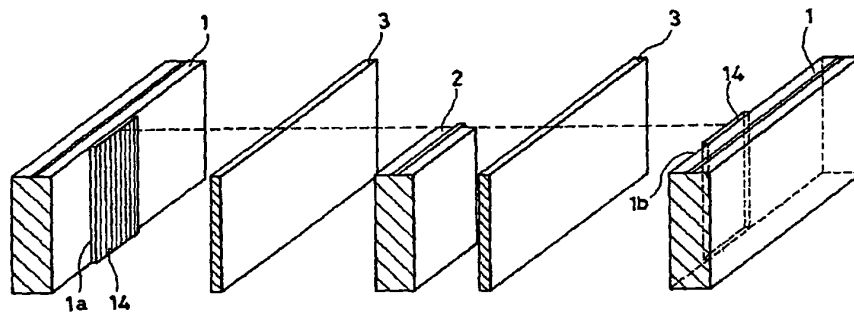
1 ……負極

2 ……正極

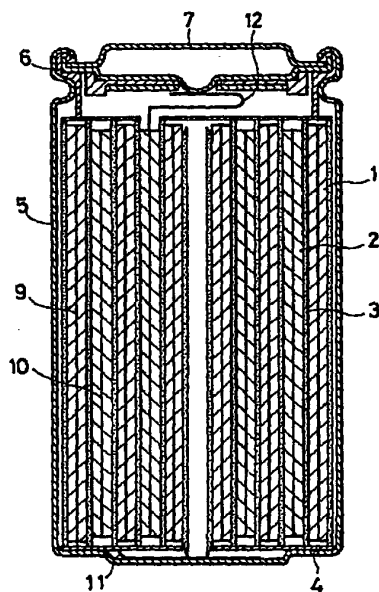
3 ……セパレータ

14 ……イオン絶縁体

【図 1】



【図 2】



【図 3】

